

**П.А. БИЛЫМ**, канд. хим. наук, УГЗУ, г. Харьков

## **ДИГЛИЦИДИЛОВЫЕ ДИНАФТОЛЫ И ПОЛИЭПОКСИДЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

Конденсацією двоядерних нафтолів з епіхлоргидрином синтезовані епоксидовані дінафтоли, при взаємодії яких з новолачною фенолоформальдегідною смолою отримані епоксидні полімери сітчастої будови. Досліджено вплив будови епоксидованого дінафтолу на динамічні механічні властивості й горючість у порівнянні з поліепоксидами на основі олігомера ЕД-20 і показано, що теплостійкість і кисневий індекс зростає при переході від гліцидилового заміщувача з орто- у параположення ароматичного ядра.

Epoxy dinafthol are synthesized by condensation of doublekernel naftols with epichlorinehidrin, when it interact with novolac phenolformaldehyde acid epoxy polymers of grid structure are received. Influence of epoxy dinafthol structure on dynamic-mechanic properties and flammability in comparison with polyepoxy based on oligomer ED-20 are investigated and shown, that heat-resistance and oxygen index are grows with transition between orto- gicidil substitute to para- position aromatic kernel.

Ранее был получен эпоксифенольный полимер на основе 4,4'-диглицидиловый эфир – 1,1'-динафтола и показано, что применение его в качестве связующего стеклопластика обеспечивает улучшенную огневую стойкость образцов материала в условиях имитации открытого пожара [1]. По совокупности представленных экспериментальных данных изменения динамического модуля сдвига в условиях близких к начальной стадии развития открытого пожара установлено, что показатель тепловой стабильности улучшается по мере повышения темпа нагрева. Иными словами, материал способен временно сохранять динамическую упругость (жесткость) при действии открытого пламени до стадии зажигания и последующего горения. Для достоверного описания наблюдаемого эффекта в условиях открытого пожара необходимо в первую очередь располагать экспериментальными данными поведения стеклопластика в условиях самостоятельного горения и сравнительными показателями армированных материалов на основе традиционных и близких по строению сетчатой структуры полиэпоксидов. В этой связи представляло интерес синтезировать двухъядерные нафтолы отличающихся положением оксирановых колец и шарнирной группировкой от 4,4'-диглицидилового эфира – 1,1'-динафтола и получить на их основе сетчатые полимеры для слоистых пластиков.

До сообщения [2], в литературе был описан только диглицидиловый эфир 2,2'-диоксидинафтилметана [3], и согласно способу его получения автор повторил известную реакцию нафтола с эпихлоргидрином, рассматривая ее как модельную. При использовании в этой реакции вместо водного раствора гидроокиси натрия применяли раствор ее в метаноле. Выход готового эпоксициклированного продукта достигал 70 %. В аналогичных условиях было проведено взаимодействие эпихлоргидрина с 2,2'-диоксидинафтилом и 4,4' – диоксидинафтилметилом. Полученные с количественным выходом продукты представляют собой вязкие прозрачные жидкости (смолы) светло-желтого цвета. Основные физико-химические характеристики представлены в таблице 1.

Таблица 1

Некоторые физико-химические показатели эпоксициклированных динафтолов

Олигомер	Показатель преломления $N_D$ при 25 °C	Эпоксицикли- число. %	Предполагае- мая брутто- формула	Элементный анализ (найденно / вычислено)		
				С	Н	О*
4, 4'- дигли- цидиловый эфир – 1, 1'- динаф- тола (I)	1,6812	19,8	$C_{26}H_{22}O_4$	$\frac{76,97}{78,39}$	$\frac{4,94}{5,53}$	$\frac{18,09}{16,08}$
2, 2' - дигли- цидиловый эфир – 1, 1' – динаф- тола (II)	1,6903	14,2	$C_{26}H_{22}O_4$	$\frac{75,87}{78,39}$	$\frac{4,82}{5,53}$	$\frac{19,31}{16,08}$
4, 4' - дигли- цидиловый эфир – 1, 1' - динаф- тол-метила (III)	1,6697	18,7	$C_{27}H_{24}O_4$	$\frac{77,04}{78,64}$	$\frac{4,98}{5,83}$	$\frac{17,98}{15,53}$

Примечание: \* – найдено по разности.

В ИК-спектрах (рисунок) содержатся полосы поглощения в области 930, 1330 и 3000  $см^{-1}$ , характерные для колебаний эпоксициклов; в области 820 – 850  $см^{-1}$  – для 1,2 и 1,4-дизамещенного нафтилена; в области 1480

и  $1570\text{ см}^{-1}$  – для скелетных колебаний нафталиновых колец; в области  $1270\text{ см}^{-1}$  – для простой эфирной связи. ММ продуктов конденсации, определенные масс-спектрометрией, равны 378, 369 и 392, что соответствует олигомерам (I), (II) и (III), соответственно.

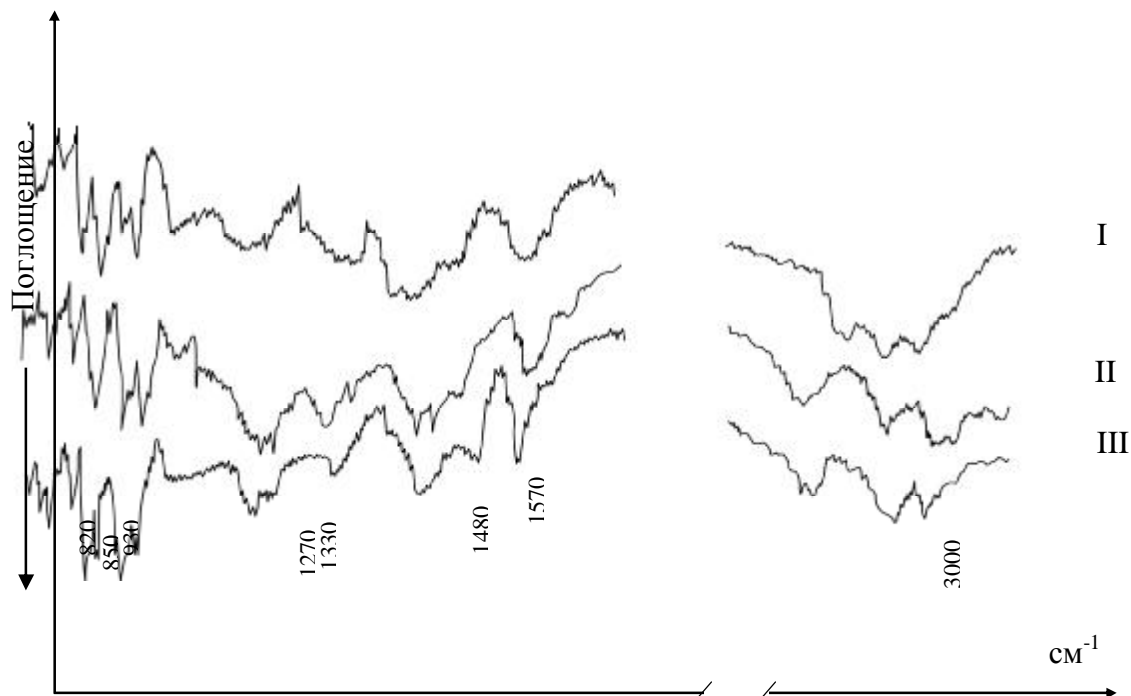


Рисунок – ИК – спектры 4,4'-диглицидилового эфира – 1,1'-динафтола – I;  
2, 2' - диглицидилового эфира – 1, 1' - динафтола – II и  
4, 4' - диглицидилового эфира – 1, 1' - динафтолметила – III.

Для синтеза полиэпоксидов сетчатого строения далее проводили взаимодействие эпоксидированных динафтолов с новолачной фенолоформальдегидной смолой марки СФ-010 (температура каплепадения по Уббелоду  $\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Для этого предварительно приготавливали спирто-ацетоновую смесь эпоксидированного динафтола и фенольной смолы при соотношении реакционно способных реагентов 100 : 60. После получения однородного раствора в смесь добавляли ускоритель отверждения – N,N-диметилбензиламин, заливали в формы и выдерживали (примерно сутки) при комнатной температуре до полного улетучивания растворителей. Отверждение проводили по следующему режиму:  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  – 2 часа +  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  – 2 часа +  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  – 2 часа. Некоторые свойства полученных сетчатых полимеров приведены в таблице 2.

Отвержденные новолаком эпоксидированные динафтолы имеют низкое содержание золь-фракции, а в ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения свободных эпоксидных циклов. По сравнению с полиэпоксидами на основе олиго-

мера ЭД-20 полученные нафталенсодержащие сетчатые полиэпоксиды имеют повышенную температуру механического стеклования, однако уступают по прочностным показателям – удельной ударной вязкости и прочности на изгиб. Механическая прочность полиэпоксидов повышается, а температура стеклования, полученная методом динамической релаксации, снижается, как и следовало ожидать, при переходе к динафтолу, содержащему метильную мостиковую группировку.

Таблица 2

Показатели структурно-механические свойств и горючести сетчатых полиэпоксидов

Эпоксидный олигомер	Золь-фракция, %	$G'_{20^\circ}$ , ГПа	$G'_{T_{c+50^\circ}}$ , МПа	$T_{ст}$ , °С	$tg \delta$ ( $\alpha$ -релак.), отн. ед.	Ударная вязкость, МПа	Прочность на изгиб, МПа	КИ*, %
(I)	4,2	1,24	8,4	178	0,54	10,4	69	<u>23,5</u> 18,2
(II)	8,7	1,19	4,8	167	0,69	4,9	51	<u>21,5</u> 17,4
(III)	3,8	1,26	7,9	170	0,62	10,7	73	<u>23,7</u> 18,8
ЭД-20	3,9	1,21	10,2	154	0,74	12,2	89	<u>21,6</u> 15,9

Примечание: \* – числитель – показатель КИ при горении сверху вниз; знаменатель – показатель КИ при горении снизу вверх (предельный кислородный индекс).

Исследование температурной зависимости динамического модуля сдвига  $G'$  и коэффициента механических потерь  $tg \delta$  отвержденных образцов выявило характерные изменения в структурно-механических показателях, которые определяются строением эпоксидированного динафтола. Так, повышение температуры механического стеклования сопровождается снижением интенсивности  $\alpha$ -перехода. Динамический модуль упругости в стеклообразном состоянии снижается, а в высокоэластическом повышается, что соответствует общей концепции проявления структурно-механических характеристик густо сшитых сетчатых полимеров, основанной на степени межцепного взаимодействия [4]. По-видимому, по этой же причине, полиэпоксид на основе ЭД-20 обладает пониженной температурой стеклообразного перехода по сравнению с сетчатыми полимерами содержащими нафталеновые звенья.

Определенный интерес представляет сопоставление экспериментальных данных для двух типов сеток, образованных в присутствии эпоксидирован-

ных динафтолов, отличающихся положением оксирановых колец (табл. 1). Так, при переходе реакционно способной эпоксидной группы в пароположение по отношению к мостиковой связи, соединяющей биядерные фрагменты, также имеет место повышение теплостойкости и прочностных характеристик. Но при этом, особый интерес вызывает факт снижения горючести полиэпоксида. С точки зрения условий отверждения и последующего структурирования образуются полиэпоксида отличающиеся как по степени конверсии реакционно способных групп (эпоксидных), так и по уровню дефектности в устройстве сетки. И то и другое приводит к определенному изменению макрофизических свойств. Естественно, что в орто-положении реакционно способность эпоксидных циклов ограничивается пространственными факторами, которые в последствии накладывают ограничения на прохождение доупаковки полимерной матрицы. Поэтому образуется сетчатая система со значительно низкой конверсией реакционно способных центров и достаточно рыхлой упаковкой. Такой блочный полимер, как правило, является хрупким и не обладает комплексом стабильных эксплуатационных показателей на должном уровне тепловой и огневой стойкости материала.

Помимо этого следует отметить то, что при зажигании снизу нафталенсодержащие полиэпоксида самостоятельно горят в среде более обогащенной кислородом, что указывает на склонность к интенсивной карбонизации и последующему коксованию в условиях распространения пламени по образцу [5]. Последнее обстоятельство указывает на определенное преимущество предложенных полиэпоксидов и может быть реализовано при использовании их в качестве связующих для разработки композиционных материалов с пониженной горючестью.

**Список литературы:** 1. Билым П.А. Характер изменения динамического модуля сдвига стеклопластика при нагреве в условиях близких к начальной стадии развития открытого пожара / П.А. Билым, К.А. Афанасенко, А.П. Михайлюк // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ, 2007. – Вып. 22. – С. 48 – 55. 2. U 200803048, МПК (2006) C08J 5/00. Стеклопластик. / Билым П.А., Афанасенко К.А., Михайлюк А.П., Олейник В.В.; заявитель и патентообладатель УГЗУ. – 200803048, МПК (2006) C08J 5/00 (Украина); – Заявл. 11.03.2008; Оpubл. 15.08.08. 3. А.М. Пакен. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы // под ред. Л.С. Эфроса. – Л.: Ленинградское отделение Госхимиздата, 1962. – 356 с. 4. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1973. – 296 с. 5. Билым П.А. Предельные скорости горения и выгорание стеклопластиков на основе коксующихся связующих / П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ, 2008. – Вып. 23. – С.40 – 47.

*Поступила в редколлегию 08.04.09*